

## Is saneren wel altijd nodig?

MICHEL JONKER, UNIVERSITEIT UTRECHT

ALBERT KOELMANS, WAGENINGEN UNIVERSITEIT

ANJA SINKE, TNO-MEP

JOS BRIL, TNO-MEP

*Recent onderzoek heeft aangetoond dat zowel roet- en kooldeeltjes als verwerde olieresiduen giftige organische verontreinigingen, zoals PAK, extreem sterk kunnen binden. Deze materialen zijn wijd verspreid in waterbodems en kunnen ervoor zorgen dat de giftige stoffen vele malen minder worden opgenomen door organismen dan tot nu toe werd aangenomen. De huidige risico-evaluatieprocedure voor waterbodems gaat volledig voorbij aan dit feit, waardoor risico's kunnen worden overschat. Het is daardoor mogelijk dat saneringen plaatsvinden die in feite niet noodzakelijk zijn. De in dit onderzoek ontwikkelde methode kan helpen om hierover uitsluitsel te geven.*

Het merendeel van de waterbodems in Nederland is matig tot zwaar verontreinigd met giftige stoffen, zoals zware metalen en hydrofobe organische chemicaliën (HOC), ook vaak aangeduid als 'persistent organic pollutants' (POP) of organische microverontreinigingen. Voorbeelden van HOC zijn polychloorbifenylen (PCB), polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) en dioxines. Dit soort stoffen wordt naast hun giftigheid gekenmerkt door een extreem lage oplosbaarheid in water, waardoor ze zeer sterk de neiging hebben aan de meer vetachtige, hydrofobe (letterlijk: 'watervrezende') compartimenten in een watersysteem te binden. De belangrijkste hydrofobe compartimenten in het waterige milieu zijn levende organismen (vissen en organismen levend in/op de waterbodem) en overblijfselen of afbraakproducten van dode planten en dieren in de waterbodem. Die laatste hydrofobe fase is een complex mengsel van humusachtige verbindingen en wordt aangeduid met de verzamelterm 'natuurlijk organisch materiaal'.

Door strenge emissiereducerende maatregelen is de huidige uitstoot van HOC sterk verminderd ten opzichte van die in de jaren 60 en 70 van de vorige eeuw, toen enorme hoeveelheden in het milieu geloosd zijn. Doordat de stoffen echter zeer slecht afbreekbaar zijn, zijn de concentraties van de stoffen in waterbodems nog steeds hoog. Hierdoor kunnen aquatische organismen tot op de dag van vandaag nog worden blootgesteld aan schadelijke concentraties van stoffen waarvan het gebruik reeds enkele decennia geleden gestopt is<sup>1)</sup>.

Om risico's voor aquatische organismen, maar ook voor mensen (denk aan consumptie van vis en recreatie) te evalueren, worden waterbodems getoetst op de aanwezigheid van verontreinigingen. Voor HOC worden hiertoe waterbodemmonsters genomen, die met een organisch oplosmiddel worden geëxtraheerd, waarna de concentraties van de stoffen in de extracten chemisch geanalyseerd worden. De gemeten concentraties worden vervolgens getoetst aan normen die zijn opgesteld om de mate van risico voor het milieu aan te duiden. Deze normen zijn in het leven geroepen om een prioritering van de aanpak van emissies of de mogelijkheid tot verspreiding (voor baggerspecie) in kaart te brengen. Indien bepaalde stoffen de interventiewaarde overschrijden, wordt de waterbodem ingedeeld in de hoogste verontreinigingsklasse (klasse 4), wat betekent dat een wettelijke noodzaak tot sanering bestaat. In de praktijk houdt dit dan meestal in dat de bagger wordt opgeslagen in een depot, wat een zeer kostbare onderneming is.

Voor het bepalen van risico's van in waterbodems aanwezige HOC is het van het grootste belang te weten hoe en met name hoe sterk de stoffen zijn gebonden. Als stoffen 'losjes' zijn gebonden aan natuurlijk organisch materiaal in de waterbodem, zijn ze makkelijker opneembaar door organismen en vormen een groter risico dan wanneer ze zeer sterk gebonden zijn. Dit bindings- of sorptieproces speelt daarom een cruciale rol in de bepaling van het actuele lot en dus de risico's van HOC. Bij de beoordeling van risico's van waterbodems wordt hiermee echter geen rekening gehou-

den, maar wordt aangenomen dat de binding van de totale aanwezige concentratie van stoffen altijd constant is. Reden hiervoor is onder andere dat nog te weinig bekend is over sorptie van HOC. Daarom is bij de leerstoelgroep Aquatische Ecologie en Waterkwaliteitsbeheer van de Wageningen Universiteit, in samenwerking met TNO, de afgelopen jaren een promotieonderzoek verricht naar enkele factoren die de sorptie van HOC sterk beïnvloeden. Belangrijkste factoren waarnaar gekeken is, zijn de aanwezigheid van roet en olie in waterbodems.

### Roet en olie in waterbodems

Dat veel waterbodems verontreinigd zijn met olie, zal niemand verbazen. Het enorme wereldwijde gebruik van olie(producten) brengt helaas een flinke emissie van dit mengsel naar waterbodems met zich mee. Voorbeelden zijn het morsen en lozen door de beroeps- en pleziervaart en ongelukken op zee. De aanwezigheid van roet in waterbodems lijkt minder voor de hand liggend. Een breed scala aan verbrandingsprocessen (verkeer, industrie, bosbranden) brengt echter wereldwijd jaarlijks zo'n 100 megaton aan roetachtige materialen in de atmosfeer. Via atmosferische depositie, direct of indirect (afspoeling van op land terechtgekomen fracties) komt een groot deel hiervan uiteindelijk terecht in het waterige milieu. Verder worden in Nederlandse waterbodems vaak steenkooldeeltjes aangetroffen, die afkomstig zijn van steenkolenmijnen in Duitsland of die in het water belanden tijdens het laden en lossen of binnenvaarttransport van steenkool. Fysisch-chemisch gezien lijken steenkooldeeltjes tot op zekere hoogte op roet en worden daarom hier beschouwd als roetachtige materialen.

Roet, olie en steenkool zijn samen verantwoordelijk voor het overgrote deel van de introductie van PAK in het milieu. Deze HOC ontstaan namelijk zowel tijdens verbrandingsprocessen als tijdens de vorming van olie en steenkool en zijn meestal in hoge concentraties in deze matrices aanwezig. Daarnaast zijn roet, steenkool en olie sterke hydrofobe fasen die waarschijnlijk een zeer geschikt sorptiemedium voor hydrofobe stoffen vormen en daardoor de sorptie in een sedimentsysteem danig kunnen beïnvloeden. Voor roet bestond al wat langer de hypothese dat door de co-productie met PAK, de laatstgenoemde stoffen wel eens zeer sterk in of aan de roetdeeltjes gebonden zouden kunnen zitten. Dit zou kunnen betekenen dat ze zeer slecht opneembaar zijn voor organismen, terwijl ze wel met organische oplosmiddelen geëxtraheerd kunnen worden (en dus in het huidige systeem van risicobeoordeling worden meegenomen). Voor olie daarentegen werd aangenomen dat de aanwezige



PAK goed beschikbaar zijn voor opname door organismen. Bewijs voor deze hypothesen was echter nooit geleverd, maar onderzoek bij het Rijksinstituut voor Kust en Zee in 1998<sup>2)</sup> benadrukte de noodzaak om dit nader te onderzoeken. In dit onderzoek werd gevonden dat naast PAK ook andere HOC met een platte molecuulstructuur extreem sterk aan waterbodem uit het Ketelmeer bonden. Omdat in de analytische chemie materialen als houtskool en grafiet soms gebruikt worden om stoffen met verschillende mate van platheid van elkaar te scheiden, werd gesuggereerd dat het Ketelmeer wel eens roetachtige materialen zou kunnen bevatten die in staat zijn voornamelijk platte stoffen extreem sterk te binden. Op dat moment was echter vrijwel niets bekend over sorptie van HOC aan dit soort materialen en de enige mogelijkheid om meer over dit proces te weten te komen, was door de binding aan puur roet te onderzoeken.

### Meten van verdelingscoëfficiënten voor HOC

De mate van sorptie van HOC aan vaste stoffen (bijvoorbeeld een waterbodem of roet) in een waterig milieu kan worden gekwantificeerd door middel van zogeheten verdelingscoëfficiënten. Deze worden bepaald door de concentratie van een HOC in de vaste stof en in de waterfase te meten en deze vervolgens op elkaar te delen. Verschillende experimentele methoden maken het mogelijk de verdelingscoëfficiënten te bepalen. Voor het bepalen van sorptie van HOC aan roet bleek echter géén

van deze methoden te werken, omdat roetdeeltjes zo klein zijn (zie foto) dat ze niet van water gescheiden kunnen worden en omdat door de zeer sterke binding aan roet de HOC-concentraties in de waterfase zo laag werden dat ze niet meer te meten waren. Daarom is in het huidige onderzoek allereerst een nieuwe methode ontwikkeld waarmee het wel mogelijk bleek om roet-water verdelingscoëfficiënten te meten: de POM/SPE-methode<sup>3)</sup> (zie kader). Deze methode is vervolgens ook gebruikt om de sorptie van HOC aan in sediment aanwezige olie te bepalen.

### Binding van HOC aan roet en olie

Met de POM/SPE-methode zijn voor tien verschillende soorten roet en roetachtige materialen verdelingscoëfficiënten bepaald voor een reeks van de al in de materialen aanwezige PAK, een aantal toegevoegde (gelabelde) PAK's en een reeks toegevoegde PCB's. De resultaten<sup>4)</sup> lieten zien dat de binding van PAK aan roetachtige materialen inderdaad extreem sterk kan zijn: de voorkeur van deze stoffen voor de materialen bleek soms meer dan een miljard maal zo hoog te zijn als voor water en streefde daarmee ook de voorkeur voor natuurlijk organisch materiaal veelal met een factor duizend voorbij. Uit verdelingscoëfficiënten voor PCB's kwam verder naar voren dat de meeste roetachtige materialen 'platte' verontreinigingen veel sterker binden dan niet platte verontreinigingen. Deze conclusie kon worden getrokken, omdat verschillende PCB's bestudeerd waren die verschilden in de mate van platheid van

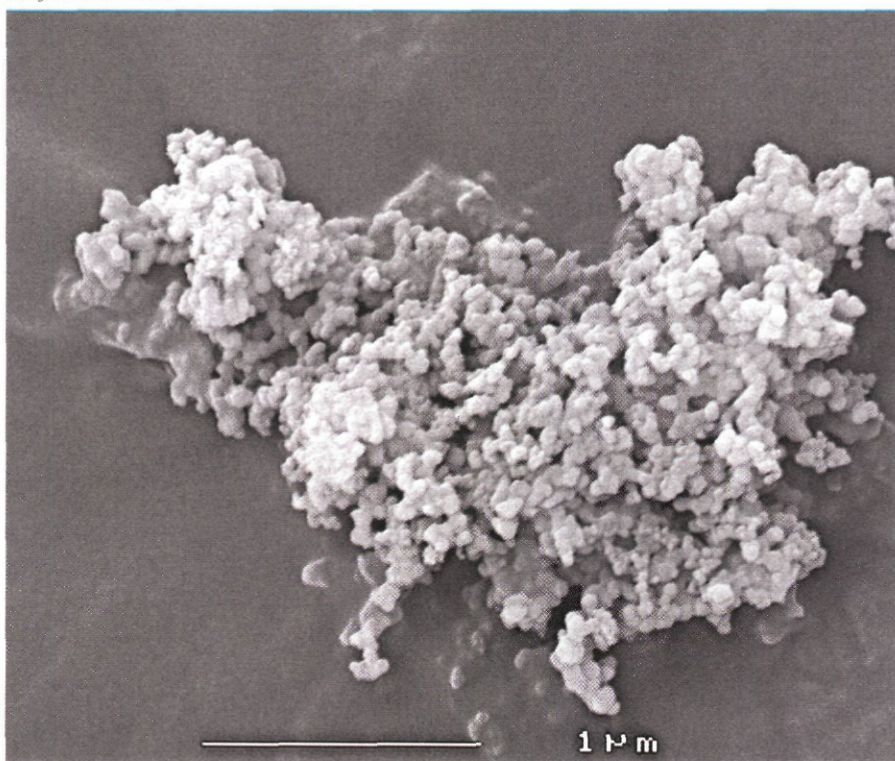
hun moleculen. Dat platte PCB's sterker binden is een belangrijke waarneming, omdat platte PCB's veel giftiger zijn dan niet platte PCB's. Platte HOC binden hoogstwaarschijnlijk sterker, omdat ze veel beter in de kleine poriën van roetdeeltjes passen. Verder bleek dat de al in roet aanwezige PAK's hogere verdelingscoëfficiënten hadden dan de toegevoegde PAK's. Hieruit kon worden afgeleid dat meestal meer dan de helft van de totale concentratie van de eerstgenoemde stoffen op een zodanige manier zit opgesloten in de roetdeeltjes, dat ze zich niet naar de waterfase kunnen begeven. Deze laatste conclusie werd ondersteund door statistische analyses<sup>4)</sup>, maar ook door extra experimenten<sup>5)</sup>, waarbij de roetachtige materialen werden geëxtraheerd met verschillende typen organische oplosmiddelen. Deze experimenten lieten zien dat slechts met héél specifieke oplosmiddelmengsels alle PAK's konden worden geëxtraheerd. Dit betekent dat maar een klein deel van de totale PAK-concentratie in roet beschikbaar is voor verdeling naar water (water is een zeer slecht oplosmiddel voor PAK).

Naast de bovenbeschreven experimenten met roet is tevens de sorptie van PAK aan sedimenten die verontreinigd waren met verschillende typen en concentraties olie onderzocht<sup>6)</sup>. Terwijl PAK's vrijwel dezelfde sorptie-voorkeur voor verse oliën hadden als voor natuurlijk organisch materiaal, bleek dat de sorptie van PAK's met kleine moleculen in systemen die meer dan twee jaar lang hadden stilgestaan (waren 'verweerd'), enorm hoog was geworden. De voorkeur van deze kleine PAK voor verwerende olieresiduen (door verwerking ontstaan mogelijk teerachtige fasen) bleek zelfs hoger dan voor de meeste roetachtige materialen. Grotere PAK's hadden na verwerking echter nog vrijwel dezelfde verdelingscoëfficiënten als voorafgaande aan de verweringsperiode.

### Invloed op opname door organismen en giftigheid

Doorgaans wordt aangenomen dat alleen die fractie van een HOC die is opgelost in de waterfase, opneembaar is door organismen. Zeer sterke sorptie resulteert aldus in een vermindering van de opname door organismen en dus een verlaging van risico's. Als logische vervolgstap op de bovenstaande experimenten is daarom getest of de aanwezigheid van roet in waterbodem ook daadwerkelijk zorgt voor een vermindering van HOC-opname in organismen<sup>7)</sup>. De experimenten werden uitgevoerd met PCB's, sedimentbewonende wormen en kunstmatig met hout- en steenkool verontreinigd sediment. De resultaten lieten inderdaad zien, dat voornamelijk de platte en meest giftige PCB's beduidend minder werden opgenomen door de wormen in aanwezigheid van de roetachtige materialen. Andere experimen-

Elektronenmicroscopiefoto van een verkeersroetdeeltje. Dit deeltje is ongeveer 0.002 mm groot, maar nog 100 maal kleinere deeltjes komen ook voor.





## De POM/SPE-methode

De POM/SPE-methode (Polyoxymethylene Solid Phase Extraction) is een zogeheten partitiemethode, waarmee de verdeling van HOC tussen een vaste fase (bijvoorbeeld roet) en water kan worden gemeten. Dit gebeurt door gebruik te maken van een strip van de kunststof polyoxymethylene (POM), die wordt toegevoegd aan bijvoorbeeld een roetsuspensie. Nadat het aldus gecreëerde driefasensysteem (roet-water-POM) een bepaalde tijd is geschud, zullen HOC (vanuit roet of van buitenaf toegevoegd) zich hebben verdeeld over de drie fasen, zodanig dat er evenwicht is. Indien de totale concentratie van de stoffen in het systeem en de verdeling van de stoffen tussen POM en water bekend zijn, kunnen nu roet-water-verdelingscoëfficiënten worden bepaald door simpelweg de concentratie van de HOC in de POM-strip te meten. De eerstgenoemde concentratie kan worden bepaald door roet te extraheren (voor in roet aanwezige stoffen) of door een exact bekende hoeveelheid HOC toe te voegen (voor toe te voegen stoffen). De verdeling tussen POM en water is onafhankelijk van het type roetmonster en kan in aparte experimenten vooraf bepaald worden. De voorkeur van HOC voor POM is vrij hoog en POM is zeer goed te scheiden van zowel roet als water. Hierdoor worden tekortkomingen van andere partitiemethoden (onmeetbaar lage concentraties in water en onmogelijkheid om roet van water te scheiden) bij de bepaling van roet-water verdelingscoëfficiënten omzeild.

ten met olieverontreinigd sediment wezen na beoordeling met behulp van bioassays<sup>8)</sup> verder uit dat verwerking leidt tot een duidelijke afname van giftigheid. Deze afname is echter niet alleen te wijten aan sterkere binding van PAK's als gevolg van de verwerking, maar ook aan de afbraak van giftige componenten (PAK en oliebestanddelen) door bacteriën tijdens de verwerking.

### Conclusies en aanbevelingen

De resultaten uit het hierboven beschreven onderzoek laten zien dat de binding van platte HOC aan roetachtige materialen vele malen sterker is dan aan natuurlijk organisch materiaal. Concentraties in water van de uiterst giftige platte PCB's en PAK's, maar ook van stoffen als chloorbenzenen<sup>2)</sup> en dioxines (beide ook plat) zullen daarom veel lager zijn dan tot nu toe werd aangenomen, indien roetachtige materialen in waterbodem aanwezig zijn. Ditzelfde geldt voor kleine PAK's in waterbodems die verontreinigd zijn met verwerde olie. Voor PAK's afkomstig uit roet gaat verder nog op dat ze voor een deel helemaal niet in het water terecht zullen komen, omdat ze opgesloten zitten in de roetdeeltjes. Omdat tijdens risicobeoordeling van waterbodems alleen rekening wordt gehouden met binding aan natuurlijk organisch materiaal en er wordt uitgegaan van totaal geëxtraheerde concentraties, kunnen in veel gevallen risico's aanmerkelijk worden overschat. Het is daardoor mogelijk dat saneren niet altijd noodzakelijk is.

Veel baggerspecie wordt tegenwoordig afgekeurd voor verspreidingsdoeleinden op basis van normoverschrijdende totale concentraties aan PAK's en olie. Hoge concentraties

van deze stoffen zijn echter juist een aanwijzing dat mogelijk sprake is van sterke sorptie en dus lagere risico's dan gedacht. PAK's zijn immers vrijwel altijd afkomstig uit olie of roetachtige materialen. Verder duidt een hoge concentratie aan olie niet per se op een hoge giftigheid. Eén en ander kan indirect naar boven komen tijdens de uitvoering van bioassay's. Resultaten van bioassays zijn echter vaak verwarrend, omdat ze niet aansluiten bij het resultaat van chemische analyses, hetgeen op basis van het bovenstaande niet meer dan logisch lijkt. Risicobeoordeling van waterbodems in de toekomst zou daarom beter uit kunnen gaan van actuele concentraties van stoffen in de waterfase. Deze concentraties kunnen worden verkregen via berekeningen, waarbij rekening gehouden wordt met de wijze en mate van sorptie of via directe metingen van die fracties van stoffen in de waterfase, die beschikbaar zijn voor opname door organismen. Hoewel dit laatste tot voor kort onmogelijk was, lijkt de in dit onderzoek ontwikkelde POM/SPE-methode, alsmede recentelijk onderzoek aan de Universiteit Utrecht<sup>9)</sup>, mogelijkheden hiertoe te bieden. De genoemde berekeningen of metingen zouden bij voorkeur gecombineerd dienen te worden met bioassay's, omdat chemische analyses vrijwel onmogelijk alle milieugevaarlijke stoffen kunnen aantonen. Belangrijk is dan uiteraard wel dat deze bioassay's uitgaan van blootstelling van organismen of cellen aan de hele waterbodem of biologisch beschikbare fracties hiervan (poriewater) en niet aan oplosmiddelenextracten van de waterbodem. Dit kan immers, zoals aangetoond in dit onderzoek, leiden tot een overschatting van de daadwerkelijke milieurisico's. 

### LITERATUUR

- 1) Moermond C., G. Zwolsman, F. Roozen en A. Koelmans (2004). Opname van PCB's door vis in uiterwaardplassen. H<sub>2</sub>O nr. 2/2004, pag. 25.
- 2) Jonker M., F. Smedes en E. Evers (1998). Puzzelen met sorptie aan Ketelmeer sediment. Rijksinstituut voor Kust en Zee.
- 3) Jonker M. en A. Koelmans (2001). Polyoxymethylene solid phase extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot. *Environmental Science & Technology* nr. 35, pag. 3742-3748.
- 4) Jonker M. en A. Koelmans (2002). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials: Mechanistic considerations. *Environmental Science & Technology* nr. 36, pag. 3725-3734.
- 5) Jonker M. en A. Koelmans (2002). Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: Solvent evaluation and implications for sorption mechanism. *Environmental Science & Technology* nr. 36, pag. 4107-4113.
- 6) Jonker M., A. Sinke, J. Brils en A. Koelmans (2004). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to oil contaminated sediment: Unresolved complex? *Environmental Science & Technology* nr. 37, pag. 5197-5203.
- 7) Jonker M., A. Hoenderboom en A. Koelmans (2004). Effects of sedimentary soot-like materials on bioaccumulation and sorption of polychlorinated biphenyls. *Environmental Toxicology and Chemistry*. Geaccepteerd voor publicatie.
- 8) Jonker M., J. Brils, A. Sinke, T. Murk en A. Koelmans (2004). Weathering and toxicity of marine sediments contaminated with oils and polycyclic aromatic hydrocarbon. *Ter beoordeling*.
- 9) Kraaij R., P. Mayer, F. Busser, M. van het Bolscher, W. Seinen, J. Tolls en A. Belfroid (2003). Measured pore-water concentrations make equilibrium partitioning work - A data analysis. *Environmental Science & Technology* nr. 37, pag. 268-274.